

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

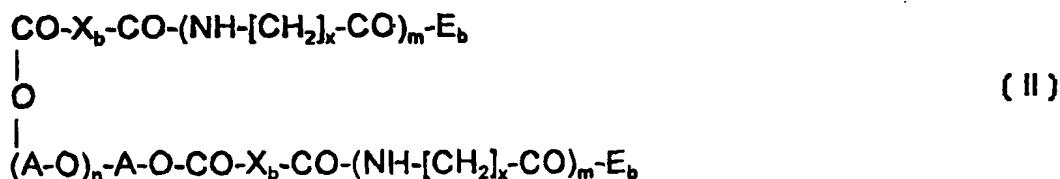


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  A22C 13/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/19551</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Mai 1998 (14.05.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05890  (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Oktober 1997 (24.10.97)		(81) Bestimmungsstaaten: CA, HU, JP, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 196 45 276.7 2. November 1996 (02.11.96) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): KALLE NALO GMBH [DE/DE]; Rheingaustrasse 190-196, D-65203 Wiesbaden (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DELIUS, Ulrich [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 88, D-60529 Frankfurt (DE).			
(74) Anwälte: SCHWEITZER, Klaus usw.; Hoechst Aktiengesellschaft, Patent- und Lizenzabteilung, Industriepark Kalle-Albert, D-65174 Wiesbaden (DE).			

(54) Title: POLYAMIDE-BASED SAUSAGE SKIN WHICH CAN BE FILLED MANUALLY

(54) Bezeichnung: MANUELLE ABFÜLLBARE WURSTHÜLLE AUF POLYAMIDBASIS



(57) Abstract

The invention concerns a biaxially stretched and thermofixed tubular seamless single- or multi-layered foodstuff skin wherein the layer, or, in the case of multi-layered skins at least one of the layers, contains a block copolymer with "hard" aliphatic polyamide blocks and "soft" aliphatic polyether blocks, the block copolymer corresponding to one of formulae (I) to (III),  $\text{E}_a\text{-(NH-[CH}_2\text{]}_x\text{-CO)}_m\text{-X}_a\text{-(A-O)}_n\text{-A-X}_a\text{-(CO-[CH}_2\text{]}_x\text{-NH)}_m\text{-E}_a$  (I), (II),  $-\text{[X-(CO-[CH}_2\text{]}_x\text{-NH)}_o\text{-Y-X-(A-O)}_p\text{-A]}-$  (III). The invention is particularly suitable as a skin for sausages which are to be boiled or heated in water, and does not form folds when the filling is introduced manually, that is with no or only slight pressure, i.e. without using special filling machines.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist eine biaxial verstrekte und thermofixierte, schlauchförmige, nahtlose, ein- oder mehrschichtige Nahrungsmittelhülle, bei der die Schicht oder bei Mehrschichthüllen mindestens eine der Schichten ein Blockcopolymer mit "harten", aliphatischen Polyamidblöcken und "weichen", aliphatischen Polyetherblöcken enthält, wobei das Blockcopolymer einer der Formeln (I) bis (III) entspricht: (I)  $\text{E}_a\text{-(NH-[CH}_2\text{]}_x\text{-CO)}_m\text{-X}_a\text{-(A-O)}_n\text{-A-X}_a\text{-(CO-[CH}_2\text{]}_x\text{-NH)}_m\text{-E}_a$ , (II), (III)  $-\text{[X-(CO-[CH}_2\text{]}_x\text{-NH)}_o\text{-Y-X-(A-O)}_p\text{-A]}-$ . Sie ist insbesondere als Wursthülle für Koch- und Brühwürste geeignet und liegt auch dann faltenfrei an, wenn das Brät manuell, d.h. ohne oder mit nur geringem Druck abgefüllt wurde, also ohne Verwendung von speziellen Füllmaschinen.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss d  
PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänen		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Manuell abfüllbare Wursthülle auf Polyamidbasis

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Wursthülle auf Polyamidbasis. Sie ist insbesondere für die Wurstherstellung in kleinerem Maßstab gedacht, bei der 5 nicht automatisch, sondern manuell abgefüllt wird. Geeignet ist sie speziell für Koch- und Brühwürste.

10 Faserverstärkte Cellulosehüllen, die nach dem Viskoseverfahren hergestellt und mit einer wasserundurchlässigen Innenbeschichtung versehen sind, haben den größten Anteil bei der Herstellung von Koch- und Brühwürsten. An zweiter Stelle folgen die Hüllen aus thermoplastischen Kunststoffen, insbesondere aus Polyamid oder Vinylidenchlorid-Copolymeren. Für die Wurstherstellung im handwerklichen Maßstab sind die innenbeschichteten, faser-verstärkten Cellulosehüllen wesentlich besser geeignet als die Hüllen aus 15 thermoplastischen Kunststoffen.

Koch- und Brühwürste werden nach dem Füllen in Wasser oder Wasserdampf bei etwa 80 °C, gelegentlich auch bei 110 bis 130 °C, gebrüht. Dabei nimmt 20 das Volumen des Wurstbräts zu. Beim Abkühlen nimmt es dann wieder deutlich ab. Die Wursthülle muß sich dem verändernden Volumen des Wurstbräts anpassen. Insbesondere soll sie sich beim Abkühlen soweit zusammenziehen, daß keine Falten entstehen. Denn Wurst mit einer faltigen Hülle wird allgemein als "nicht mehr frisch" angesehen. Darüber hinaus sollte die Hülle soviel Spannung aufweisen, daß sich darunter nach dem Brühen 25 keine Flüssigkeit ansammelt. Ein solcher "Gelee-Absatz" zwischen Hülle und Brät wird ebenfalls als Qualitätsmangel angesehen.

30 Die genannten innenbeschichteten Cellulosehüllen werden üblicherweise vor dem Füllen eingeweicht. Dabei sättigt sich die stark hygrokopische Cellulose mit Wasser. Die Wasseraufnahme liegt im allgemeinen bei 110 bis 140 Gew.-%. Gleichzeitig dehnt sich die Hülle aus ("Quellung") und wird sehr geschmeidig. In diesem Zustand wird sie mit dem Brät gefüllt. Nach dem Brühen und Abkühlen wird die Wurst getrocknet. Dabei gibt die Hülle den

größten Teil des aufgenommenen Wassers wieder ab. Wegen der undurchlässigen Innenbeschichtung kann jedoch praktisch keine Feuchtigkeit aus dem Wurstbrät entweichen. Während des Trocknens zieht sich die Celluloseschicht stark zusammen, so daß die Hülle das erkaltete Wurstbrät straff umspannt.

5 Falten und Geleeabsatz werden so verhindert, selbst wenn das Brät - wie bei manueller Abfüllung üblich - drucklos oder mit nur geringem Druck eingefüllt wurde.

Von ihren Anwendungseigenschaften her sind die innenbeschichteten 10 Cellulosehüllen für die manuelle Abfüllung ideal. Nachteilig an diesen Hüllen ist jedoch die aufwendige und teure Herstellung nach dem Viskoseverfahren. Dabei wird zunächst eine Cellulosexanthogenatlösung auf die zu einem Schlauch vorgeformte Faserverstärkung aufgebracht. Anschließend wird das 15 Cellulosexanthogenat in verdünnter Schwefelsäure gefällt und zu Cellulosehydrat regeneriert. Nach dem Waschen und Trocknen der Hülle wird auf ihre Innenseite eine Polymerdispersion aufgebracht, die dann die wasserundurchlässige Beschichtung ergibt.

Sehr viel einfacher und kostengünstiger lassen sich dagegen Koch- und 20 Brühwursthüllen durch Blasextrusion von thermoplastischen Kunststoffen herstellen. Einige Bedeutung haben hier Hüllen aus biaxial verstrecktem Polyamid erlangt. So ist in der DE-A 28 50 182 (= GB-A 2 035 198) eine einschichtige, biaxial verstreckte Hülle aus einem aliphatischen Polyamid beschrieben, dessen Glasumwandlungspunkt im trockenen Zustand mindestens 48 °C beträgt und sich nach Wasseraufnahme bis auf mindestens 3 °C, bevorzugt bis auf -5 °C, erniedrigen läßt. Konkret offenbart sind Polyamid-6 (= Polycaprolactam), Polyamid-7, Polyamid-6,6 (= Polyamid aus Hexamethylen-diamin und Adipinsäure) und Polyamid-6,10 (= Polyamid aus Hexamethylen-diamin und Sebacinsäure). Gemäß der DE-A 28 50 181 enthält die Hülle 25 daneben noch ein Ionomerharz, ein modifiziertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und/ oder ein quartäres Copolymer mit Einheiten aus Ethylen, 30 Butylen, einer aliphatischen, ethylenisch ungesättigten ( $C_3-C_5$ )Carbonsäure

und einem Ester dieser Carbonsäure mit einem (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkanol. Diese Hülle zeigt nach dem Anschneiden der Wurst eine verminderte Neigung zum Weiterreißen. Den gleichen Vorteil soll die Polyamidhülle gemäß der DE-A 32 27 945 (= US-A 4 560520 und 4 601 929) aufweisen.

5

Damit die fertigen Koch- und Brühwürste bei der Lagerung möglichst wenig Gewicht verlieren, ist auch bei den Hüllen aus thermoplastischen Kunststoffen eine möglichst geringe Durchlässigkeit für Wasser oder Wasserdampf erwünscht. Viele Polyamide können jedoch bis zu 10 Gew.-% an Wasser aufnehmen. Reine Polyamidhüllen sind daher weniger geeignet. Um diesen Nachteil auszugleichen, wurden mehrschichtige Hüllen entwickelt, die zusätzlich (mindestens) eine Schicht aus einem wasserdampfundurchlässigen Polymer enthalten. So besteht die biaxial verstreckte Hülle gemäß der EP-A 573 306 aus einer mittleren Polyamidschicht sowie einer inneren und einer äußeren Schicht aus einem wasserdampfsperrenden Polymer, z.B. einem Polyolefin. In der DE-A 40 17 046 ist ebenfalls eine dreischichtige, biaxial verstreckte und thermofixierte Hülle offenbart. Hier besteht die äußere Schicht aus aliphatischem Polyamid und/oder Copolyamid, die mittlere aus Polyolefin und einer haftvermittelnden Komponente und die innere aus aliphatischem und/oder teilaromatischem (Co-)Polyamid.

Beim Erhitzen auf Temperaturen von etwa 80 °C oder mehr, wie sie beim Brühen der Wurst erreicht werden, beginnen die Hüllen zu schrumpfen. Durch diesen Thermoschrumpf vermindert sich der Umfang der Hülle allgemein um 25 5 bis 20%. Das Ausmaß der Kontraktion hängt dabei auch von den Bedingungen bei der vorangegangenen Thermofixierung ab. Üblicherweise findet während der Thermofixierung bereits eine Querschrumpfung des Schlauches von bis zu 40% statt. Gleichzeitig wird der Durchmesser des Schlauches gleichmäßiger. Beim Brühen der Wurst setzt der Thermoschrumpf 30 praktisch sofort ein. Das führt dazu, daß die Spannung der Hülle zu Beginn des Brühvorgangs am größten ist, während das Brät in dieser Phase noch expandiert. Dadurch kann eine bleibende Verdehnung der Hülle eintreten, die

dazu führt, daß deren Spannung in der abgekühlten Wurst nicht mehr ausreicht. Hinzu kommt, daß Schichten aus orientiertem Polyamid nur eine relativ geringe Restelastizität besitzen.

5 Bei der Wurstherstellung in industriellem Maßstab wird dieses Problem gelöst, indem man das Brät unter hohem Druck einfüllt. Üblich ist, je nach Kaliber der Wursthülle, ein Fülldruck von 20 bis 40 kPa. Dafür sind jedoch speziell konstruierte Füllmaschinen erforderlich. Auf diese Weise wird eine erste (teil-)elastische Aufdehnung der Hülle erreicht. Die dabei entstehende Rückstellkraft wird - wie auch die Thermoschrumpfkraft - während des Brühens teilweise abgebaut. Die verbleibende Kraft reicht dann in der Regel gerade noch aus, um ein straffes und faltenfreies Anliegen der Hülle zu gewährleisten.

10 15 Ohne spezielle Füllmaschinen läßt sich ein hoher Fülldruck jedoch nicht erreichen. Manuell abgefüllte Polyamidhüllen sind daher nach dem Brühen und Abkühlen meist faltig und wenig ansehnlich. Daher werden im handwerklichen Bereich nach wie vor die eingangs beschriebenen innenbeschichteten Cellulosehüllen eingesetzt.

20 Es bestand daher die Aufgabe, eine durch Blasextrusion aus thermoplastischen Kunststoffen herstellbare Hülle für Koch- und Brühwürste zu entwickeln, die auch dann faltenfrei anliegt, wenn das Brät drucklos oder mit wenig Druck eingefüllt wurde, also per Hand und ohne Verwendung von speziellen Füllmaschinen.

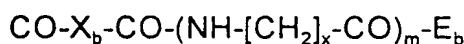
25 Gelöst wird die Aufgabe durch eine biaxial verstreckte und thermofixierte, schlauchförmige, nahtlose, ein- oder mehrschichtige Nahrungsmittelhülle, bei der die Schicht bzw. bei Mehrschichthüllen mindestens eine der Schichten ein Blockcopolymer mit "harten", aliphatischen Polyamidblöcken und "weichen", 30 aliphatischen Polyetherblöcken enthält, das einer der Formeln I bis III entspricht:



worin

5        A        ein Alkandiylrest der Formel  $-CH_2-CH_2-$  (= Ethan-1,2-diy),  
       - $CH_2-CH(CH_3)-$  (= Propan-1,2-diy) oder  
       - $(CH_2)_4-$  (= Butan-1,4-diy),  
        $X_a$     -O- oder -NH-,  
        $E_a$     H,  $(C_2-C_8)Alkanoyl$ , Benzoyl oder Phenylacetyl,  
            $CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-CO-(C_1-C_4)Alkyl$ ,  
 10      CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder  
           CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
       x      eine ganze Zahl von 5 bis 11,  
       m      eine ganze Zahl von 30 bis 200 und  
       n      eine ganze Zahl von 4 bis 60 ist;

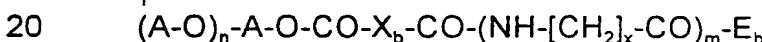
15



  |

  O

  |



(II)

worin

25       $X_b$     ein Alkandiylrest der Formel  $-[CH_2]_z-$ ,  
           wobei z eine ganze Zahl von 4 bis 10 ist,  
           *meta*- oder *para*-Phenylen,  
           - $NH-(C_1-C_6)Alkyl-NH-$ ,  
           - $NH-C_6H_3-(CH_3)-NH-$ ,  
            $>N-[CH_2]_{x-1}-CH_3$ ,  $-[CH_2]_z-CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-$  oder  
           - $C_6H_4-CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-$ ,  
 30      wobei C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> *meta*- oder *para*-Phenylen darstellt,  
        $E_b$     -OH, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>)Alkyl, -O-Phenyl oder -N $\begin{array}{c} \backslash \\ [CH_2]_x \\ / \end{array}$ —C=O, und  
 35      A, m und n die oben angegebene Bedeutung haben;

-[X-(CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-NH)<sub>o</sub>-Y-X-(A-O)<sub>p</sub>-A]- (III)

worin

Y für -CO-, -CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>z</sub>-CO- oder -CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO- steht,  
5 wobei C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> *meta*- oder *para*-Phenylen darstellt, oder  
für -CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO-,  
-CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>z</sub>-CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO- bzw.  
-CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO-,  
wobei C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> die angegebene Bedeutung hat,  
10 o eine ganze Zahl von 10 bis 150 und  
p eine ganze Zahl von 4 bis 100 ist und  
A, x und z die oben angegebene Bedeutung haben.

Die "harten" Polyamidblöcke in dem Blockcopolymer der Formeln I bis III  
15 haben allgemein eine Glas-Übergangstemperatur (T<sub>g</sub>) von 20 bis 80 °C, während die "weichen" Polyetherblöcke eine T<sub>g</sub> von -100 bis -20 °C aufweisen. Die Laufzahl x ist bevorzugt 5, d.h. die Polyamidblöcke sind bevorzugt Polycaprolactamblöcke, während A bevorzugt Ethan-1,2-diyl oder Butan-1,4-diyl darstellt, d.h. die Polyetherblöcke sind bevorzugt Polyethylenglykol- oder  
20 Polybutylenglykolblöcke. Das Blockcopolymer der Formel III, in dem die harten und weichen Blöcke in alternierender Folge auftreten, hat allgemein ein mittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 20.000 bis 70.000.

Von den Blockcopolymeren der Formeln I und II sind solche mit m = 40 bis 100  
25 und n = 10 bis 40 bevorzugt. Von den Blockcopolymeren der Formel III sind wiederum solche mit o = 10 bis 60 und p = 20 bis 40 bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind Blockcopolymeren der Formel I, in denen X<sub>a</sub> = -NH- ist, und Blockcopolymeren der Formel III, in denen X = -O- und  
30 Y = -CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>-CO- oder -CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>10</sub>-CO- ist.

Die Blockcoplymere der Formeln I, II und III sind als solche bekannt und in der US-A 4 501 861 beschrieben.

5 In einer besonderen Ausführungsform enthält diese Schicht darüber hinaus noch mindestens ein aliphatisches und/oder teilaromatisches (Co-)Polyamid, vermischt mit den Blockcopolymeren. Bevorzugte (Co-)Polyamide dieser Art sind Polyamid-6 (PA-6), PA-6/6,6 (= Copolyamid aus  $\epsilon$ -Caprolactam, Hexamethylendiamin und Adipinsäure), PA-6/12 (= Copolyamid aus  $\epsilon$ -Caprolactam und  $\omega$ -Amino-laurinsäurelactam), PA-12 (= Poly( $\omega$ -Amino-laurinsäurelactam) 10 und PA-6I/6T (= Copolyamid aus Hexamethylendiamin, Isophthalsäure und Terephthalsäure). Der Anteil der zusätzlichen Polymere in dieser Schicht liegt bei bis zu 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht.

15 Die Schicht mit den Blockcopolymeren der Formeln I, II und/oder III kann außerdem noch durch den Zusatz von anorganischen oder organischen Pigmenten eingefärbt sein. Schließlich können auch noch weitere Zusätze vorhanden sein, insbesondere Antiblockmittel und Mittel, die die Verarbeitungseigenschaften verbessern.

20 Hergestellt wird die erfindungsgemäße Nahrungsmittelhülle durch Blasextrusion. Entsprechende Verfahren sind dem Fachmann an sich geläufig. Allgemein wird darin das Polymer(gemisch) zunächst zu einer homogenen Schmelze plastifiziert und dann durch eine beheizte Ringdüse extrudiert. Auf diese Weise erhält man eine nahtlose Hülle. Der bei der Extrusion erhaltene, 25 relativ dicke Schlauch wird zunächst schnell abgekühlt, um die Polymere im amorphen Zustand zu erhalten. Er wird dann auf die zum Verstrecken erforderliche Temperatur erwärmt und durch Blasformen verstreckt. Dabei wird der Schlauch durch den Druck eines innen befindlichen Gases (normalerweise Luft) aufgeweitet. Anschließend wird der verstreckte Schlauch teilweise 30 thermofixiert, so daß ein Restschrumpf im Bereich von 5 bis 20 % bei 80 °C verbleibt. Dabei reduziert sich das Streckverhältnis geringfügig. Das Flächenstreckverhältnis der thermofixierten Hülle liegt allgemein bei etwa 6 bis 10.

Eine Hülle mit etwas ungünstigeren Schrumpfeigenschaften und leicht vermin-  
derter Festigkeit erhält man, wenn der Schlauch unmittelbar nach Verlassen  
der Ringdüse blasverformt und anschließend ebenfalls (teilweise) thermofixiert  
wird. Nach dem Abkühlen werden die Hülle üblicherweise flachgelegt und  
5 aufgerollt.

Für spezielle Anwendungen, z.B. wenn eine Hülle mit erhöhter Wasserdampf-  
sperre gewünscht wird, sind mehrschichtige Hülle von Vorteil. Die zusätz-  
lichen Schichten bestehen bevorzugt aus Polyamiden (z.B. PA-6) oder  
10 Polyolefinen (z.B. Polyethylen oder Polypropylen). Die Polyolefine können  
dabei auch haftvermittelnde funktionelle Gruppen tragen. Weiterhin können  
die zusätzlichen Schichten aus (Co-)Polymeren mit Einheiten aus ethylenisch  
ungesättigten Monomeren (z.B. Vinylacetat, Vinylalkohol oder (Meth)-  
15 acrylsäure), aus Vinylidenchlorid- oder Acrylnitrilcopolymeren, aus Ionomer-  
harzen oder Mischungen der genannten (Co-)Polymere bestehen.

Bei der zweischichtigen Hülle gemäß der vorliegenden Erfindung befindet sich  
die zusätzliche Schicht vorzugsweise innen. Ist die erfindungsgemäße Hülle  
20 dreischichtig, enthält vorzugsweise die äußere Schicht die Blockcopolymere  
der Formeln I, II und/oder III. Die erfindungsgemäße Mehrschichthülle umfaßt  
normalerweise nicht mehr als 5 Schichten.

Die mehrschichtigen Hülle werden allgemein durch Coextrusion hergestellt.  
Die Coextrusionsdüsen werden mit zunehmender Zahl der zu extrudierenden  
25 Schichten technisch immer aufwendiger und kostspieliger, was die Zahl der  
Schichten begrenzt. Blasverformung und (teilweise) Thermofixierung folgen  
dann, wie bereits beschrieben.

Die erfindungsgemäße Hülle zeigt unter den Bedingungen, die beim Brühen  
30 von Koch- und Brühwurst allgemein erreicht werden, einen hohen Schrumpf.  
Sie besitzt in etwa "kautschukartige" Rückstelleigenschaften. Die damit - ohne

Einsatz von Füllmaschinen - hergestellten Würste sind nach dem Brühen und Abkühlen prall und faltenfrei.

5 In den folgenden Beispielen steht Gt für Gewichtsteile. Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprozente.

Beispiel 1:

Ein Gemisch aus

10 70 Gt Polyamid 6 (die relative Viskosität einer 1 %igen Lösung des Polyamids in 96 %iger Schwefelsäure betrug 4) und  
30 Gt eines Blockcopolymers mit Polypropylenglykol-Blöcken und Polycaprolactam-Blöcken (®Grilon ELX 2112 der Ems-Chemie AG), dessen Schmelzpunkt bei 209 °C lag (bestimmt durch DSC = differential  
15 scanning calorimetry)

wurde in einem Einschneckenextruder bei 240 °C zu einer homogenen Schmelze plastifiziert und durch eine Ringdüse zu einem Schlauch mit einem Durchmesser von 18 mm extrudiert. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt,  
20 dann auf die zum Verstrecken erforderliche Temperatur gebracht, durch Blasformen verstreckt und schließlich thermofixiert, wobei sich das Streckverhältnis in Querrichtung um 5 % reduzierte, während es in Längsrichtung unverändert blieb. Das Flächenstreckverhältnis betrug 8,7. Die fertige Hülle hatte einen Durchmesser von 60 mm.

25

Beispiel 2:

Ein Gemisch aus

30 50 Gt Polyamid 6 (wie im Beispiel 1),  
30 Gt eines Blockcopolymers aus Poly(butan-1,4-diol)-Blöcken und Polylaurinlactam-Blöcken (®Pebax 5533 SN01 der Elf Atochem S.A.), das

einen Schmelzindex von 5 g/10 min bei 235 °C und 1 kg Belastung aufwies, und

20 Gt Polyamid 6/12 (®Grilon CF6S der Ems Chemie AG), das einen Schmelzindex von 50 g/10 min bei 190 °C und 10 kg Belastung aufwies,

5

wurde - wie im Beispiel 1 beschrieben - zu einem Schlauch mit einem Durchmesser von 19 mm extrudiert, verstreckt und thermofixiert. Das Flächenstreckverhältnis betrug 8,3. Die fertige Wursthülle hatte wiederum einen Durchmesser von 60 mm.

10

Beispiel 3:

Zur Herstellung einer dreischichtigen Wursthülle wurden die folgenden Gemische bereitgestellt:

15

Gemisch A:

90 Gt Polyamid 6 (wie im Beispiel 1) und

10 Gt des auch im Beispiel 1 eingesetzten Blockcopolymers;

Gemisch B:

20

70 Gt LDPE (Polyethylen niederer Dichte), das einen Schmelzindex von 0,2 g/10 min bei 190 °C und 2,1 6 kg Belastung auswies (®Lupolen 2441D der BASF AG), und

30 Gt LLDPE (lineares Polyethylen niederer Dichte), das durch Modifizieren mit Maleinsäureanhydrid haftvermittelnd gegenüber Polyamid ausgerüstet ist und einen Schmelzindex von 3 g/10 min bei 190 °C und 2,16 kg Belastung aufwies (®Escor CTR 2000 der Exxon);

Gemisch C:

85 Gt Polyamid 6 (wie im Beispiel 1) und

30

15 Gt amorphes Polyamid 6I/6T, das einen Schmelzindex von 90 g/10 min bei 275 °C und 10 kg Belastung aufwies (®Selar PA 3426 der Du Pont de Nemours Inc.).

Die Gemische wurden in drei Einschnecken-Extrudern bei jeweils 240 °C zu homogenen Schmelzen plastifiziert, anschließend in einer Dreischicht-Ringdüse zusammengeführt und zu einem dreischichtigen Schlauch mit einem Durchmesser von 29 mm coextrudiert. Der Schlauch wurde dann, wie beschrieben, verstreckt und thermofixiert. Bei der Thermofixierung verminderte sich das Querstreckverhältnis um 20 %. Das Flächenstreckverhältnis betrug danach 8,7. Der Durchmesser der fertigen Wursthülle lag bei 80 mm. Die Gesamtwandstärke der Hülle lag bei 54 µm. Darin hatte die äußere Schicht (aus dem Gemisch A) eine Dicke von 34 µm, die mittlere Schicht (aus dem Gemisch B) von 16 µm und die innere Schicht (aus dem Gemisch C) von 4 µm.

Beispiel 4:

Beispiel 3 wurde wiederholt mit der einzigen Änderung, daß anstelle des dort verwendeten Gemisches A ein Gemisch A aus

15

70 Gt Polyamid 6 (wie im Beispiel 1) und  
30 Gt des Blockcopolymers gemäß Beispiel 1

eingesetzt wurde.

20

Wie im Beispiel 3 beschrieben, wurde ein dreischichtiger Schlauch mit einem Durchmesser von 28 mm coextrudiert, verstreckt und thermofixiert. Das Flächenstreckverhältnis lag bei 9. Der Durchmesser der fertigen Hülle betrug 80 mm. Bei einer Gesamtwandstärke der Hülle von 51 µm hatte die äußere Schicht (aus dem Gemisch A) eine Dicke von 30 µm, die mittlere Schicht (aus dem Gemisch B) eine Dicke von 15 µm und die innere Schicht (aus dem Gemisch C) eine Dicke von 6 µm.

Beispiel 5:

30 Beispiel 3 wurde wiederholt mit der einzigen Änderung, daß anstelle des dort eingesetzten Gemisches A ein Gemisch A aus

65 Gt Polyamid 6 (wie im Beispiel 1),  
20 Gt des auch im Beispiel 2 verwendeten Blockcopolymers und  
15 Gt Polyamid 6/12 (wie im Beispiel 2)

5 verwendet wurde. Der Durchmesser der fertigen Hülle betrug 80 mm, ihr Flächenstreckverhältnis lag bei 7,9. Bei einer Gesamtwandstärke der Hülle von 56 µm hatte die äußere Schicht (aus dem Gemisch A) eine Dicke von 35 µm, die mittlere (aus dem Gemisch B) eine Dicke von 15 µm und die innere (aus dem Gemisch C) eine Dicke von 6 µm.

10

Beispiel 6:

Beispiel 3 wurde wiederholt mit der einzigen Änderung, daß anstelle des dort verwendeten Gemisches A ein Gemisch A aus

15 50 Gt Polyamid 6 (wie im Beispiel 19),  
30 Gt des auch im Beispiel 2 verwendeten Blockcopolymers und  
20 Gt Polyamid 6/12 (wie im Beispiel 2)

20 eingesetzt wurde. Der Durchmesser der fertigen Hülle lag bei 80 mm. Das Flächenstreckverhältnis betrug 9,0. Bei einer Gesamtwandstärke der Hülle von 52 µm hatte die äußere Schicht (aus dem Gemisch A) eine Dicke von 32 µm, die mittlere (aus dem Gemisch B) eine Dicke von 14 µm und die innere (aus dem Gemisch C) eine Dicke von 6 µm.

25

Vergleichsbeispiel 1:

25 Gemäß der DE-A 28 50 182 wurde das auch im Beispiel 1 verwendete Polyamid 6 nach dem dort angegebenen Verfahren zu einem Schlauch mit einem Durchmesser von 19 mm extrudiert, der dann wie beschrieben verstreckt und thermofixiert wurde. Das Flächenstreckverhältnis der fertigen Hülle lag bei 8,3, ihr Durchmesser betrug 60 mm.

Vergleichsbeispiel 2:

Gemäß der DE-A 40 17 046 wurden

5 Komponente A: Polyamid 6 (wie im Beispiel 1),  
Gemisch B : identisch mit Gemisch B im Beispiel 3 und  
Gemisch C: identisch mit Gemisch C im Beispiel 3

wie dort beschrieben zu einem Schlauch mit einem Durchmesser von 29 mm coextrudiert, verstreckt und thermofixiert. Bei der Thermofixierung verringerte 10 sich das Querstreckverhältnis um 20 %. Das Flächenstreckverhältnis der fertigen Hülle lag bei 7,9, ihr Durchmesser betrug 52 mm. Bei einer Gesamtwandstärke der Hülle von 52 µm hatte die äußere Schicht (aus der Komponente A) eine Dicke von 31 µm, die mittlere (aus dem Gemisch B) eine Dicke von 13 µm und die innere (aus dem Gemisch C) eine Dicke von 8 µm.

15 Die Meßwerte in der folgenden Tabelle zeigen die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Hülle gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten. In der Tabelle bedeutet:

20 1) gemessen nach DIN 53 455 an einem 30 min lang gewässerten Streifen von 15 mm Breite bei einer Einspannlänge von 50 mm;

25 2) bezeichnet die Zugspannung, die bei der Prüfung nach DIN 53 455 angewendet werden muß, um den 30 min lang gewässerten Streifen von 15 mm Breite bei der Einspannlänge von 50 mm und einer Dehnungsgeschwindigkeit von 50 mm/min um 5 % zu dehnen;

30 3) prozentuale Zunahme des äußeren Umfangs von Schlauchabschnitten, die zuvor 30 min lang gewässert und anschließend bis zum Erreichen des angegebenen Innendrucks aufgeblasen worden sind;

4) nach 15 min Lagerung in Wasser von 80 °C;

5) Die Hülle wurde einseitig mit Luft einer relative Feuchte (r.H.) von 85 % bei 20 °C beaufschlagt. Die Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit erfolgte nach DIN 53 122.

5 6) subjektive Beurteilung einer 30 min lang gewässerten Hülle. Die Zahlen bedeuten: 1: extrem weich; 2 = sehr weich; 3 = weich und 4 = mittel.

7) Die Hülle wurde per Hand mit feinkörnigem Brühwurstbrät bei konstantem, geringen Fülldruck gefüllt und mit Metalclips verschlossen.

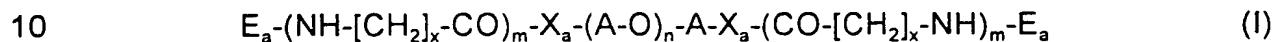
10 Anschließend wurden die Würste in einem Brühschrank 60 min lang bei 78 °C und 100 % r.H. gegart. Nach dem Abkühlen auf 7 °C wurden Aussehen und Konsistenz beurteilt.

- 15 -

Bei- spiel	Folien- stärke	Reiß- spannung 1)	$\sigma_s$ quer 2)	Querdehnung 3)	Schrumpf quer 4)	Wasserdampf- durchlässigkeit 5)	Flexibi- lität 6)	"Sitz" der Hülle 7)
Nr.	in $\mu\text{m}$	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	in % bei 15kPa 25kPa	in %	g/m <sup>2</sup> .Tag		
1	34	137	135	11,3	3,6	7,0	10	37,4
2	36	96	89	8,2	3,4	6,5	13	31,0
3	54	147	143	14,0	2,8	5,4	8	3,6
4	51	113	111	11,5	4,1	8,0	8	3,9
5	56	94	96	11,9	3,3	6,2	9	4,0
6	52	92	88	8,0	3,7	7,2	8	4,2
V1	35	133	177	15,1	2,3	4,8	10	26,2
V2	52	110	109	14,6	2,4	5,1	8	3,8
							3	leicht faltig

Patentansprüche

1. Biaxial verstreckte und thermofixierte, schlauchförmige, nahtlose, ein- oder mehrschichtige Nahrungsmittelhülle, bei der die Schicht bzw. bei  
 5 Mehrschichthüllen mindestens eine der Schichten ein Blockcopolymer mit "harten", aliphatischen Polyamidblöcken und "weichen", aliphatischen Polyetherblöcken enthält, das einer der Formeln I bis III entspricht:

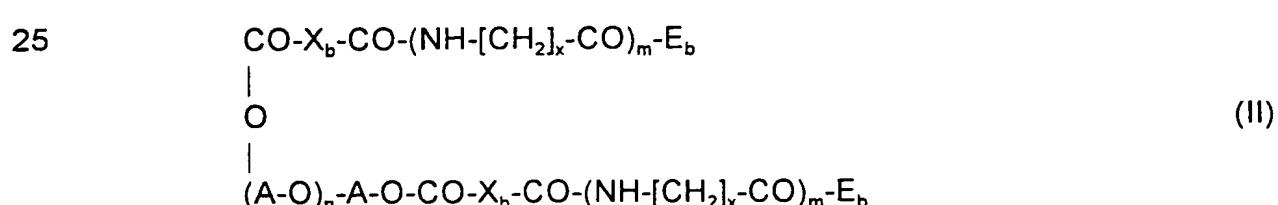


worin

A ein Alkandiylrest der Formel  $-CH_2-CH_2-$  (= Ethan-1,2-diyl),  
 15  $-CH_2-CH(CH_3)-$  (= Propan-1,2-diyl) oder  
 $-(CH_2)_4-$  (= Butan-1,4-diyl),

$X_a$  -O- oder -NH-,

$E_a$  H,  $(C_2-C_8)Alkanoyl$ , Benzoyl oder Phenylacetyl,  
 $CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-CO-(C_1-C_4)Alkyl$ ,  
 $CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-CO-C_6H_5$  oder  
 20  $CO-N([CH_2]_{x-1}-CH_3)-CO-CH_2-C_6H_5$ ,  
 $x$  eine ganze Zahl von 5 bis 11,  
 $m$  eine ganze Zahl von 30 bis 200 und  
 $n$  eine ganze Zahl von 4 bis 60 ist;



30  
 worin

$X_b$  ein Alkandiylrest der Formel  $-[CH_2]_z-$ ,  
 wobei z eine ganze Zahl von 4 bis 10 ist,

*meta*- oder *para*-Phenylen,  
 -NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl-NH-,  
 -NH-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-(CH<sub>3</sub>)-NH-,  
 >N-[CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>, -[CH<sub>2</sub>]<sub>z</sub>-CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)- oder

5 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-,

wobei C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> *meta*- oder *para*-Phenylen darstellt,

E<sub>b</sub> -OH, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>)Alkyl, -O-Phenyl oder -N—C=O, und  
 \ /  
 [CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>

10 A, m und n die oben angegebene Bedeutung haben;

-[X-(CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-NH)<sub>o</sub>-Y-X-(A-O)<sub>p</sub>-A]- (III)

15 worin

Y für -CO-, -CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>z</sub>-CO- oder -CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO- steht, wobei C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> *meta*- oder *para*-Phenylen darstellt, oder  
 für -CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO-,

-CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>z</sub>-CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO- bzw.

20 -CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x-1</sub>-CH<sub>3</sub>)-CO-, wobei C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> die angegebene Bedeutung hat,

o eine ganze Zahl von 10 bis 150 und

p eine ganze Zahl von 4 bis 100 ist und

A, x und z die oben angegebene Bedeutung haben.

25

2. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die harten Polyamidblöcke in den Blockcopolymeren der Formeln I bis III eine Glas-Übergangstemperatur (T<sub>g</sub>) von 20 bis 80 °C und die weichen Polyetherblöcke eine T<sub>g</sub> von -100 bis -20 °C aufweisen.

30

3. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamidblöcke Polycaprolactamblöcke sind, und die Polyetherblöcke Polyethylenglykol- oder Polybutylenglykolblöcke sind.

4. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Blockcopolymeren der Formeln I und II  $m = 40$  bis  $100$  und  $n = 10$  bis  $40$  ist, und in den Blockcopolymeren der Formel III  $o = 10$  bis  $60$  und  $p = 20$  bis  $40$  ist.

5

5. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht mindestens ein aliphatisches und/oder teilaromatisches (Co-)Polyamid, vermischt mit den übrigen Bestandteilen, enthält.

10

6. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das (Co-)Polyamid Polyamid-6, Polyamid-6/6,6, Polyamid-6/12, Polyamid-12 oder Polyamid-6I/6T ist.

15

7. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des (Co-)Polyamids bei bis zu 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht, liegt.

20

8. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht anorganische oder organische Pigmente enthält.

25

9. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, durch gekennzeichnet, daß sie mehrschichtig ist und die weiteren Schichten aus Polyamiden oder Polyolefinen bestehen.

30

10. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Blasformen verstreckt ist und durch eine beheizte Ringdüse extrudiert wird.

11. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Flächenstreckverhältnis von etwa 6 bis 10 aufweist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/05890

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 A22C13/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A22C C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 065 278 A (FELDMÜHLE AG) 24 November 1982 see page 9, line 11 - page 10, line 22 see page 14, line 15 - line 19; claims 1-19 ---	1-11
Y	DE 32 27 945 A (NATURIN-WERK BECKER & CO.) 2 February 1984 cited in the application see claims 1-20 ---	1-11
Y	EP 0 737 709 A (ELF ATOCHEM S.A.) 16 October 1996 see page 2, line 3 - line 4; claims 1-8 ---	1-11 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

<sup>a</sup> Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

4 March 1998

Date of mailing of the international search report

12/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 97/05890

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 501 861 A (J. C. WOODBREY) 26 February 1985 cited in the application see column 4, line 56 - column 8, line 37; claims 1-35 ---	1-11
A	EP 0 116 288 A (INTERMEDICAT GMBH) 22 August 1984 see claims 1-6 ---	1
A	WO 96 17003 A (ELF ATOCHEM S.A.) 6 June 1996 see claims 1-4 ---	1
A	EP 0 473 091 A (VISKASE CORPORATION) 4 March 1992 see claims 1-10, 33-65 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05890

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 65278 A	24-11-82	DE 3218017 A US 4486507 A JP 58028352 A	02-12-82 04-12-84 19-02-83
DE 3227945 A	02-02-84	AU 567881 B AU 1731183 A CA 1228259 A DK 343383 A, B, EP 0103699 A FI 832715 A JP 1694035 C JP 3056531 B JP 59085717 A US 4601929 A US 4560520 A	10-12-87 02-02-84 20-10-87 28-01-84 28-03-84 28-01-84 17-09-92 28-08-91 17-05-84 22-07-86 24-12-85
EP 737709 A	16-10-96	CA 2173816 A CN 1137471 A JP 8283432 A NO 961402 A	12-10-96 11-12-96 29-10-96 14-10-96
US 4501861 A	26-02-85	NONE	
EP 116288 A	22-08-84	DE 3300944 A BR 8400132 A DK 9884 A FI 840092 A JP 59140224 A	19-07-84 21-08-84 14-07-84 14-07-84 11-08-84
WO 9617003 A	06-06-96	CA 2182035 A CN 1139939 A DE 19581427 T EP 0742809 A FI 963042 A JP 9508941 T NO 963220 A	06-06-96 08-01-97 16-01-97 20-11-96 01-08-96 09-09-97 01-08-96
EP 473091 A	04-03-92	AT 132075 T AU 636054 B AU 8274791 A	15-01-96 08-04-93 05-03-92

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05890

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 473091 A		CA 2049271 A	01-03-92
		DE 69115798 D	08-02-96
		DE 69115798 T	23-05-96
		ES 2081404 T	01-03-96
		JP 2687191 B	08-12-97
		JP 7003045 A	06-01-95
		NO 180640 B	10-02-97
		PT 98789 A	29-10-93
		US 5382391 A	17-01-95
		US 5374457 A	20-12-94
		US 5288532 A	22-02-94

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. als Aktenzeichen  
PCT/EP 97/05890

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 A22C13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 6 A22C C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 065 278 A (FELDMÜHLE AG) 24.November 1982 siehe Seite 9, Zeile 11 - Seite 10, Zeile 22 siehe Seite 14, Zeile 15 - Zeile 19; Ansprüche 1-19 ---	1-11
Y	DE 32 27 945 A (NATURIN-WERK BECKER & CO.) 2.Februar 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-20 ---	1-11
Y	EP 0 737 709 A (ELF ATOCHEM S.A.) 16.Oktober 1996 siehe Seite 2, Zeile 3 - Zeile 4; Ansprüche 1-8 ---	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

4. März 1998

12/03/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Intern. .ales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05890

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>3</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 501 861 A (J. C. WOODBREY) 26.Februar 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 4, Zeile 56 – Spalte 8, Zeile 37; Ansprüche 1-35 ---	1-11
A	EP 0 116 288 A (INTERMEDICAT GMBH) 22.August 1984 siehe Ansprüche 1-6 ---	1
A	WO 96 17003 A (ELF ATOCHEM S.A.) 6.Juni 1996 siehe Ansprüche 1-4 ---	1
A	EP 0 473 091 A (VISKASE CORPORATION) 4.März 1992 siehe Ansprüche 1-10,33-65 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 97/05890

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 65278 A	24-11-82	DE 3218017 A US 4486507 A JP 58028352 A	02-12-82 04-12-84 19-02-83
DE 3227945 A	02-02-84	AU 567881 B AU 1731183 A CA 1228259 A DK 343383 A, B, EP 0103699 A FI 832715 A JP 1694035 C JP 3056531 B JP 59085717 A US 4601929 A US 4560520 A	10-12-87 02-02-84 20-10-87 28-01-84 28-03-84 28-01-84 17-09-92 28-08-91 17-05-84 22-07-86 24-12-85
EP 737709 A	16-10-96	CA 2173816 A CN 1137471 A JP 8283432 A NO 961402 A	12-10-96 11-12-96 29-10-96 14-10-96
US 4501861 A	26-02-85	KEINE	
EP 116288 A	22-08-84	DE 3300944 A BR 8400132 A DK 9884 A FI 840092 A JP 59140224 A	19-07-84 21-08-84 14-07-84 14-07-84 11-08-84
WO 9617003 A	06-06-96	CA 2182035 A CN 1139939 A DE 19581427 T EP 0742809 A FI 963042 A JP 9508941 T NO 963220 A	06-06-96 08-01-97 16-01-97 20-11-96 01-08-96 09-09-97 01-08-96
EP 473091 A	04-03-92	AT 132075 T AU 636054 B AU 8274791 A	15-01-96 08-04-93 05-03-92

INTERNATIONALER ~~K~~ RECHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 97/05890

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 473091 A		CA 2049271 A	01-03-92
		DE 69115798 D	08-02-96
		DE 69115798 T	23-05-96
		ES 2081404 T	01-03-96
		JP 2687191 B	08-12-97
		JP 7003045 A	06-01-95
		NO 180640 B	10-02-97
		PT 98789 A	29-10-93
		US 5382391 A	17-01-95
		US 5374457 A	20-12-94
		US 5288532 A	22-02-94

Query/Command : PRT SS 11 MAX 1-5

---

*1/1 WPIL - ©Derwent - image***Accession Nbr :**

1998-262364 [24]

**Sec. Acc. CPI :**

C1998-081525

**Sec. Acc. Non-CPI :**

N1998-206830

**Title :**

Wrinkle-free sausage skin especially for boiling in water - has at least one layer of block copolymer with polyamide and polyether blocks

**Derwent Classes :**

A23 A25 A97 D12 Q32 Q34

**Patent Assignee :**

(KALL-) KALLE NALO GMBH

(KALL-) KALLE NALO GMBH &amp; CO KG

**Inventors :**

DELIUS U

**Nbr of Patents :**

4

**Nbr of Countries :**

23

**Patent Number :**

DE19645276 A1 19980507 DW1998-24 B65D-081/34 9p \*

AP: 1996DE-1045276 19961102

WO9819551 A1 19980514 DW1998-25 A22C-013/00 Ger

AP: 1997WO-EP05890 19971024

DSNW: CA HU JP PL RU US

DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP-935423 A1 19990818 DW1999-37 A22C-013/00 Ger

FD: Based on WO9819551

AP: 1997EP-0948800 19971024; 1997WO-EP05890 19971024

DSR: AT BE DE DK ES FI FR GB NL

HU9904296 A2 20000428 DW2000-30 A22C-013/00

FD: Based on WO9819551

AP: 1997WO-EP05890 19971024; 1999HU-0004296 19971024

**Priority Nbr :**

1996DE-1045276 19961102

**IPC s :**

A22C-013/00 B65D-081/34 B65D-037/00 C08G-069/48 C08G-081/00 C08L-051/08 C08L-077/06

**Basic Abstract :**

DE19645276 A

A biaxially-stretched, heat-fixed, seamless, tubular, mono- or multi-layer food (e.g. sausage) skin

}

has at least one layer of a block copolymer which contains "hard" polyamide blocks and "soft" polyether blocks and which is of formula:

Ea(NH[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>CO)mXa(AO)nAXa(CO[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>NH)mEa (I),

Eb(CO[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>NH)mCOXbCO-O-(AO)nAOCOXbCO(NH[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>CO)mEb (II)

or

-[X(CO[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>NH)oYX(AO)pA]- (III).

In the formulae, A = ethane- or propane-1,2-diyI or butane-1,4-diyI; Xa = -O- or -NH-; Ea = H, 2-8C alkanoyl, benzoyl or phenylacetyl, CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-1-CH<sub>3</sub>)-CO- 1-4C alkyl, CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-1-CH<sub>3</sub>)-CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> or CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-1-CH<sub>3</sub>)-CO-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; x = 5-11; m = 30-200; n = 4-60; Xb = -[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>-10-, m- or p-phenylene, -NH-1-6C alkyl-NH-, -NH-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-(CH<sub>3</sub>)-NH-, =N-[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-1-CH<sub>3</sub>, -[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-CO-N-([CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-1-CH<sub>3</sub>)- or -m- or p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-N-([CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-1-CH<sub>3</sub>)-; Eb = -OH, -O-(1-7)C alkyl, -O-phenyl or a group of formula (IV); Y = -CO-, -CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>-10-CO-, -CO-m- or p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-, -CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-1-CH<sub>3</sub>)-CO-, -CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-1-CH<sub>3</sub>)-CO-[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>-10-CO-N-([CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-1-CH<sub>3</sub>)-CO- or - CO-N([CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-1-CH<sub>3</sub>)-CO-m- or p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- CO- N([CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-1-CH<sub>3</sub>)-CO-; o = 10-150; and p = 4-100.

**ADVANTAGE** - The (eg boil-in-water) sausage skin is wrinkle-free and is especially suitable for manual filling i.e. with little or no pressure and without use of special equipment. Shrinkage on boiling is reduced.. (Dwg.0/0)

**Manual Codes :**

CPI: A05-F01E A05-H01B A12-W09 D02-A03D

**Update Basic :**

1998-24

**Update Equivalents :**

1998-25; 1999-37; 2000-30

Search statement 12

**Back**

